Ueber

Derivate einiger Nitrile.

(Imidoäther, Amidine, Amidoxime.)

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

R. Stoermer
aus Breslau.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0200

Allgemeiner Teil.

Dass die Nitrile hinsichtlich der Additionserscheinungen zu den reaktionsfähigsten Körpern gehören, ist durch eingehende Versuche schon seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt. Dass dasselbe auch von den Isonitrilen gilt, ist erst in allerneuester Zeit durch Nef[1]) dargethan worden. Die Nitrile vermögen nicht nur Körper völlig indifferenter Natur, sondern auch solche mit ausgesprochen sauren oder basischen Eigenschaften zu addieren und erscheinen somit als Mittelglieder zur Darstellung einer grossen Zahl neuer Körperklassen.

Die Beziehungen zwischen Nitrilen und Säuren sind durch die Untersuchungen von Frankland und Kolbe[2]) festgestellt worden. Diese zeigten, dass intermediär ein Additionsprodukt entstand, nach der Gleichung:

$$R \cdot CN + H_2O = R \cdot C\begin{cases} O \\ NH_2 \end{cases}$$

Dies Säureamid nimmt dann noch ein Mol. H_2O auf, und es entsteht das Ammoniaksalz einer Säure:

$$R\ C\begin{cases} O \\ NH_2 \end{cases} + H_2O = R \cdot C\begin{cases} O \\ ONH_4 \end{cases}$$

Diese Reaktion ist durchaus allgemein gültig; nur in wenigen seltenen Fällen gelingt es nicht, die

---

[1]) Ber. 25. Ref. 775.

[2]) Ann. 65. 269.

Anlagerung von H_2O und weitere Verseifung zu bewerkstelligen, z. B. beim Tetramethylbenzonitril und Pentamethylbenzonitril, wie A. W. v. Hoffmann nachgewiesen hat.[1]) Die Allgemeingültigkeit der Reaktion, die immer durch Eintragen des Nitrils in nicht zu verdünnte H_2SO_4 erreicht wird, ist durch eine sehr grosse Anzahl von Versuchen festgestellt worden.[2])

Eine glatte Anlagerung von H_2O wird auch durch eine alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung bei gelinder Wärme bewirkt, in folgendem Sinne:

$$C_6H_5 \cdot CN + 2H_2O_2 = C_6H_5 \cdot CONH_2 + O_2 + H_2O.$$ [3])

Ganz analog ist die Addition von H_2S:

$$CH_3CN + H_2S = CH_3 \cdot CS \cdot NH_2.$$

Während aber die Existenz von Thiamiden ausser allem Zweifel ist, kann die Bildung einer Säure $R \cdot CSSH$ mit Sicherheit nicht behauptet werden. Diese Reaktion ist schon sehr lange bekannt. 1815 hat Gay Lussac[4]) und 1835 Wöhler[5]) aufgefunden, dass das Cyan selbst sich mit H_2S zu der Flaveanwasserstoffsäure $CN—CSNH_2$ und der Rubeanwasserstoffsäure $CSNH_2—CSNH_2$ verbinden. Später erhielt man ähnliche Körper aus andern Nitrilen, ohne über die Konstitution ganz im Klaren zu sein. Erst Bernthsen, der diesVerhalten eingehend studiert hat[6]), hat mit Sicherheit die Konstitution festgestellt.

Zur Darstellung der Thiamide leitet man durch die alkoholische Lösung des Nitrils, die wenig NH_3

---

[1]) Ber. 17. 1915; 18. 1824.

[2]) In einer wertvollen Anmerkung Ber. 21. 1536 ist die ganze einschlägige Litteratur angegeben.

[3]) Radziszewski, Ber. 18. 355.

[4]) Ann. Chim. 15. 146.

[5]) Pogg, Ann. 3. 77. Liebig und Wöhler, ibid. 167. Völckel, Ann. Chem. Pharm. 38. 314.

[6]) Ann. 184. 290.

enthalten muss, H_2S und wiederholt nach einiger Zeit die Operation, dann ist in der Lösung jetzt das Thiamid enthalten. Die Thiamide geben mit NH_3 Basen, Amidine:

$$C_6H_5 \cdot CSNH_2 + NH_3 = C_6H_5C\begin{matrix}=NH \\ -NH_2\end{matrix} + H_2S,$$

eine Reaktion, die völlig analog ist der Bildung von Guanidin aus Thioharnstoff, wenn man ersteres als Amidin der zweibasigen Kohlensäure auffasst. Ebenso wie H_2S lässt sich aus Selenwasserstoff an Nitrile anlagern:

$$C_6H_5 \cdot CN + H_2Se = C_6H_5 \cdot CSe \cdot NH_2,$$

wie F. v. Deckens nachgewiesen hat.[1])

Eine andere Art von Amiden wird erhalten, wenn man an ein Nitril Halogenwasserstoff addiert. Dies wurde zuerst beobachtet von Engler[2]) und gleichzeitig von A. Gautier[3]) und Henry.[4]) Sie fanden, dass, wenn man trockene HCl oder HBr durch die Lösung eines Nitrils leitet, das Gas rasch absorbiert wird und krystallinische Niederschläge entstehen, die die Zusammensetzung $R \cdot CCl_2NH_2$ und $R \cdot CBr_2NH_2$ besassen. Es sind sublimierende Verbindungen, die sich mit H_2O im Sinne folgender Gleichungen zersetzen:

$$C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot NH_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot CONH_2 + 2\,HBr,$$

$$C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot NH_2 + 2\,H_2O = NH_4Br + C_6H_5 \cdot COOH + HBr,$$

so dass man diese Körper entsprechend den Säureamiden als Säureamidchloride aufzufassen hat.

---

[1]) Ber. 7. 1273.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1867. 506. Ann. 149. 307.
[3]) Compt. rend. 63. 920.
[4]) Bull, soc. chim. [2]7. 85.

Das Benzamidchlorid scheint auf diese Weise nicht zu entstehen; leitet man aber das Gas in eine ätherische Lösung von $PtCl_4$ und Benzonitril, so scheiden sich lange Nadeln ab, die an trockener Luft wieder in die drei Körper zerfallen. [1]) Ganz sicher festgestellt wurde die Konstitution dieses Körpers durch Wallach [2]), der fand, dass die Amidchloride, die durch direkte Anlagerung von HCl oft nur schwierig entstehen, sich leicht durch Einwirkung von PCl_5 auf die Amide bilden:

$$R \cdot CONH_2 + PCl_5 = R \cdot CCl_2 \cdot NH_2 + POCl_3$$

und dass sich die gebildeten Amidchloride beim Erwärmen leicht durch HCl-Abspaltung in Imidchloride überführen lassen:

$$R \cdot CCl_2NH_2 = R \cdot C\begin{cases} NH \\ Cl \end{cases} + HCl.$$

Dies dürfte es wohl auch erklären, dass Michael [3]) hat nachweisen können, die Konstitution des Einwirkungsproduktes von HCl auf Propionitril sei

$$C_2H_5 \cdot C\begin{cases} NH \\ Cl \end{cases}$$

und nicht

$$C_2H_5 \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ Cl_2 \end{cases}$$

Die Amidchloride sind leicht zersetzliche Verbindungen, deren Chloratome ausserordentlich reaktionsfähig sind; mit Anilin entstehen glatt Amidine:

$$R \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ Cl_2 \end{cases} + NH_2 \cdot C_6H_5 = R \cdot C\begin{cases} NH_2 \cdot HCl \\ N \,.\, C_6H_5 \end{cases} + HCl.$$

In jüngster Zeit wurde gefunden, dass durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure aus Nitrilen in der

---

[1]) Pinner u. Klein, Ber. 10. 1891.

[2]) Ann. 184. 1.

[3]) Americ. Chem. Journ. 7. 71. Ber. 18. Ref. 378.

Kälte mit grösster Leichtigkeit Amidjodide entstehen [1]), die sich durch relative Beständigkeit und grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen. Indessen ist hier das Jod nicht gegen den Anilinrest austauschbar und überhaupt viel weniger reaktionsfähig, als in den Amidchloriden und -bromiden.

Dass Nitrile auch den völlig indifferenten Wasserstoff zu addieren vermögen, hat Mendius 1862 nachgewiesen. Die Addition vollzieht sich im Status nascendi, bei der Einwirkung von HCl oder H_2SO_4 auf Zink unter Bildung primärer Amine:

$$R \cdot CN + H_4 = R \cdot CH_2NH_2.$$

Auf diese Weise stellte Mendius Methylamin aus Blausäure, Aethylamin aus Acetonitril, Propylamin aus Cyanäthyl [2]) dar. Eine Darstellungsweise, die bessere Ausbeute lieferte, wie die von Mendius, fand Ladenburg [3]), der die Cyanide in absolutem Alkohol löste und in die siedende Lösung überschüssiges Natrium eintrug. Auf diese Weise erhielt er ohne grosse Verluste aus Trimethylencyanid Pentamethylendiamin:

$$CN(CH_2)_3CN + H_4 = NH_2(CH_2)_5NH_2.$$

Nebenreaktionen und starke Verharzung treten bei nitrierten Nitrilen auf. Aus dem o-Nitrobenzylcyanid konnte ich überhaupt kein o-Amidophenyläthylamin erhalten.

Zu den oben schon erwähnten Amidinen gelangt man aus den Nitrilen direkt durch Anlagerung von primären oder secundären Ammoniakbasen. Nachdem schon Wichelhaus [4]) auf die Möglichkeit einer derartigen Synthese hingewiesen, gelang es Bernthsen

---

[1]) Biltz, Ber. 25. 2533.
[3]) Ann. 121. 129.
[2]) Ber. 17. 156.
[4]) Ber. 3. 4.

1877, dieselbe zu verwirklichen [1]), indem er Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin längere Zeit auf 220 bis 240 ° im geschlossenen Rohre erhitzte:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + NH_2C_6H_5 \cdot HCl =$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\begin{cases} NH_2 \cdot HCl \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Subst. Phenylacetamidin.

Er gelangte auf diese Weise allerdings nur zu substituierten Amidinen, denn eine Synthese aus dem Nitril und Chlorammonium war nicht möglich. Diese allgemein gültige Reaktion liefert aber nicht immer Resultate in gewünschter Ausbeute, besonders bei komplizierter gebauten Nitrilen. Glatt erhält man Amidine nach der unten angegebenen Methode von Pinner und Klein.

Eine ganz analoge Addition ist die von Hydroxylamin an Nitrile, die 1884 von F. Tiemann aufgefunden wurde und die zur Bildung von Oxamidinen oder Amidoximen führt. [2]) Sie geht in meist guter Ausbeute vor sich bei der Einwirkung freien Hydroxylamins auf das Nitril, oft erst unter Erwärmen im Autoclaven:

$$R \cdot CN + NH_2OH = R \cdot C\begin{cases} N \cdot OH \\ NH_2 \end{cases}$$

Diese Körper zeigen ganz das Verhalten von Amidosäuren, d. h. sie lösen sich mit gleicher Leichtigkeit in Säuren wie in Alkalien und werden bei genauer Neutralisation wieder ausgeschieden.

So viel aus der Litteratur ersichtlich, ist diese Reaktion auf alle Nitrile anwendbar, und es findet sich nirgends eine Angabe, dass die Darstellung eines Amidoxins nicht geglückt wäre. Bei der unten

---

[1]) Ann. 184. 345

[2]) Ber. 17. 126.

beschriebenen Einwirkung von NH_2OH auf α-Phenylzimmtsäurenitril zeigte es sich aber, dass es unter keiner Bedingung möglich war, ein Amidoxim zu erhalten, obwohl die Darstellung des nicht substituierten Phenylallenylamidoxims keine Schwierigkeiten bot.[1])

Gelegentlich einer Untersuchung über das Butylchloralcyanhydrin hatten Pinner und Klein[2]) im Jahre 1877 eine Additionsreaktion aufgefunden, die sich sehr bald als auf alle Nitrile anwendbar herausstellte. Sie beruht darauf, dass die Nitrile sich mit Alkoholen und Aldehyden unter dem Einfluss von gasförmiger HCl zu neuen Verbindungen zu vereinigen vermögen. Schon sechs Jahre früher waren Verbindungen der Nitrile mit Aldehyden dargestellt worden, so von Chloral mit Acetonitril[3]) und analoge Körper aus Acetaldehyd, Formaldehyd und Benzonitril, Acetonitril. Pinner und Klein untersuchten bei der grossen Ausdehnungsfähigkeit ihrer Reaktion, die sich alsbald herausstellte, eingehend nur die Einwirkung von Alkoholen auf die Nitrile. Sie leiteten in ein Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und Isobutylalkohol unter guter Abkühlung trockenes HCl-Gas, worauf sich nach einigen Stunden Krystalle zeigten und die Flüssigkeit bald vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Masse rauchte stark an der Luft und gab beim Stehen über NaOH rasch ein Molekül HCl ab. Es blieb ein Körper zurück, der nach eingehender Untersuchung bald als salzsaurer Benzimidoisobutyläther bezeichnet wurde. Die Reaktion war folgendermassen vor sich gegangen:

[1]) Wolff, Ber. 19. 1507.
[2]) Ber. 10. 1889.
[3]) Hübner u. Schreiber, Zeitschr. f. Chem. 1871. 714.

$$C_6H_5 \cdot CN + C_4H_9 \cdot OH + 2\,HCl =$$

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH_2 \cdot HCl \\ OC_4H_9 \\ Cl \end{cases} - HCl = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \cdot HCl \\ OC_4H_9 \end{cases}$$

Dieser Körper zeigte grosse Reaktionsfähigkeit. Beim Erhitzen zerfällt er glatt in Säureamid und Alkylchlorid:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \cdot HCl \\ OC_4H_9 \end{cases} = C_6H_5 \cdot CONH_2 + C_4H_9Cl$$

Ebenso beim längeren Aufbewahren; eine Reaktion, nach der die Säureamide heutzutage auch als Imidohydrine aufgefasst werden:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \\ OH \end{cases}$$

Durch H_2O werden die Imidoäther alle in Säureäther und NH_4Cl zersetzt:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \cdot HCl \\ OR \end{cases} + H_2O = C_6H_5 \cdot COOR + NH_4Cl.$$

Und zwar zeigten spätere Untersuchungen, dass alle aliphatischen Imidoäther leicht, die aromatischen schwer, oft erst beim Kochen zersetzt werden. Die Zersetzungsfähigkeit scheint mit dem komplizierteren Bau des Moleküls abzunehmen. Die von mir dargestellten, unten beschriebenen o-Nitrophenylacetimidoisobuty- und -isoamylester zeigten sogar relativ grosse Beständigkeit, weswegen auch die bei der Analyse gefundenen Zahlen gut stimmen, während die von Pinner dargestellten ersten Imidoäther der aliphatischen Reihe wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nie genau stimmende Zahlen gaben.

Die freien Imidoäther unterscheiden sich von den salzsauren dadurch, dass sie im Allgemeinen durch H_2O nicht zersetzt werden. Aehnlich wie H_2O scheinen auch die Alkohole auf die salzsauren Ver-

bindungen zu wirken; nur bei dem Formimidoäther, der überhaupt in vieler Beziehung eine Ausnahmestellung einnimmt, erfolgt eine etwas andere Reaktion. Hier entstehen neben Chlorammonium die Orthoameisensäureäther:

$$HC\begin{matrix}=NH\cdot HCl\\ -OC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_2H_5\cdot OH =$$

$$CH\begin{matrix}-OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ -OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl$$

Durch Verwendung anderer Alkohole kann man so sehr bequem gemischte Orthoameisensäureäther darstellen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehen die mit den gemischten secundären Säureamiden identischen Imidoacetate:

$$C_6H_5C\cdot(NH)OC_2H_5\cdot HCl + (C_2H_3O)_2O =$$
$$C_6H_5C\cdot(NH)OC_2H_3O + CH_3\cdot COOC_2H_5 + HCl =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(C_2H_3O).$$

Durchaus notwendig zur Darstellung der Imidoäther ist, dass Alkohol und Nitril sich in genau äquivalenten Mengen befinden. Ist ersterer im Ueberschuss vorhanden, so finden kompliziertere Umsetzungen statt. Aus der Blausäure, dem Formonitril, entstehen dann beispielsweise

$$C_2H_5Cl,\ HCOOC_2H_5,$$

Diäthylglyoxylsäureamid $CH(OC_2H_5)_2\cdot CONH_2$ und Diäthylglyoxylsäureäther $CH(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$.

Analog den Alkoholen reagieren auch die Mercaptane mit den Nitrilen unter Bildung von Imidothioäthern:

$$C_6H_5\cdot CN + C_2H_5SH + HCl =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\cdot HCl\\ -SC_2H_5\end{matrix}$$

Besonders ausgezeichnet sind die Imidoäther durch ihr Verhalten gegen NH_3; es entstehen hier nicht substituierte Amidine. Die Bildung derselben geht folgendermassen vor sich:

$$R \cdot C \begin{cases} NH \cdot HCl \\ OC_2H_5 \end{cases} + NH_3 = R \cdot C \begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} + NH_4Cl$$

$$R \cdot C \begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} + NH_3 = R \cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + C_2H_5 \cdot OH$$

$$R \cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + NH_4Cl = R \cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \cdot HCl + NH_3$$

Es ist nur eine kleine Menge Ammoniak im Ueberschuss nötig, um den Imidoäther vollständig in salzsaures Amidin zu verwandeln. Diese Amidine sind durch grosses Krystallisationsvermögen und auch durch ausserordentliche Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Sie sind so starke Basen, dass sie Ammoniumsalze zersetzen. Im freien Zustande zerfallen sie oft leicht in NH_3 und Nitril:

$$R \cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} = R \cdot CN + NH_3,$$

während bei Gegenwart von Wasser Ammoniak und Säureamid entstehen:

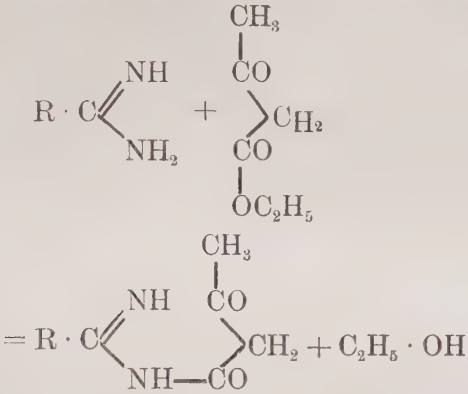
$$R \cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + H_2O = R \cdot CONH_2 + NH_3.$$

Wegen ihrer leichten Umsetzung mit anderen Körpern ist ihr Verhalten genau studiert worden, so besonders die Reaktionen mit Chlorkohlensäureäther, Phosgen, Phenylcyanat, Phenylsenföl, Hydroxylamin, Diazoverbindungen, Aldehyden, Phenylhydrazinen und Acetessigester. [1])

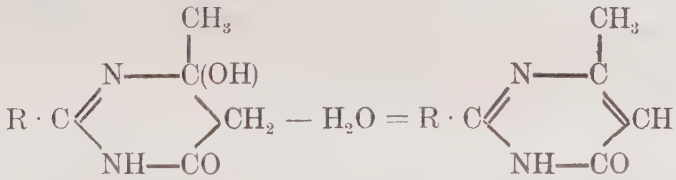
---

[1]) Siehe A. Pinner: „Die Imidoäther und ihre Derivate". Berlin, Robert Oppenheim (Gustav Schmidt), 1892.

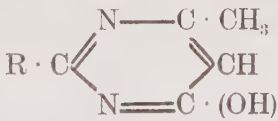
Besonders die letzte Reaktion bietet grosses Interesse wegen der Bildung einer neuen Klasse von Körpern, der Pyrimidine. Die Bildung derselben vollzieht sich folgendermassen: Zunächt reagieren die Amidogruppe des Amidins und die Säuregruppe des Esters miteinander unter Austritt von Alkohol; es entsteht analog der Anilidbildung ein Amidid:



Jetzt findet unter Wanderung des H-Atomes der Imidogruppe Ringschliessung statt, zugleich spaltet sich Wasser ab:

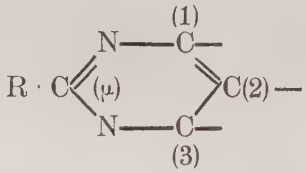


Hierauf erfolgte nochmals eine Umlagerung und es entsteht ein Oxypyrimidin:

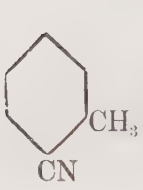


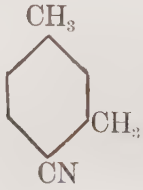
Diese Körper sind schön krystallisierende Verbindungen, die sowohl den Charakter von Basen wie

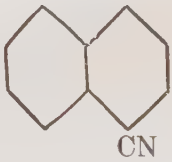
Säuren haben und mit HCl und $PtCl_4$ Doppelsalze bilden. Die Hydroxylgruppe kann bei der Behandlung mit PCl_5 durch Chlor ersetzt werden. Man bezeichnet die Stellung der Substituenten nach dem Schema:

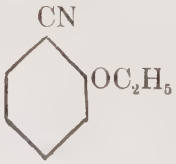


Die angezogenen Beispiele für die Umwandlungen der Imidoäther und Amidine beweisen zur Genüge ihre Reaktionsfähigkeit. Merkwürdig ist nur, dass unter gewissen Verhältnissen gar keine Imidoäther entstehen. Pinner suchte diesem Verhalten auf den Grund zu kommen und kam zu folgenden Ergebnissen: Die Ueberführung der Nitrile in Imidoäther ist möglich bei allen aliphatischen Nitrilen (wenn auch manchmal schwierig, wie z. B. Darstellung des unten beschriebenen Trichlorlactimidoäthers). Ebenso auch bei den aromatischen Nitrilen, wenn in Orthostellung zum CN nicht eine Seitenkette steht. So fielen die Versuche vergeblich aus bei:





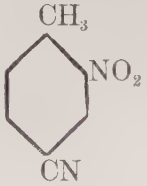




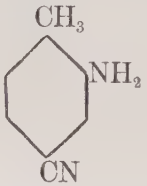
aber sehr gut bei

Ferner gelang es nicht bei

I.



II.



bei I. weil dies Nitril zu saurer Natur ist,

bei II. weil sich hier immer das salzsaure Salz ausschied.

Nach den unten beschriebenen, beim α-Phenylzimmtsäurenitril gemachten Erfahrungen scheint die Darstellung von Imidoäthern in der aliphatischen Reihe auch dann nicht möglich zu sein, wenn in α-Stellung zum CN eine Gruppe stark negativen Charakters steht:

$$C_6H_5 \cdot CH = C \cdot (C_6H_5) \cdot CN,$$

die, wie schon oben bemerkt, auch die Amidoximbildung zu verhindern scheint. Von grossem Interesse war es zu erfahren, ob die Imidoätherbildung auch dann nicht eintritt, wenn bei einem in Orthostellung durch eine negative Gruppe substituierten Nitril die CN-Gruppe noch durch eine Methylengruppe vom Benzolkern getrennt wäre. Von diesem Gedanken ging die vorliegende Arbeit aus. Es zeigte sich aber bald, dass hier der Einfluss des negativen Substituenten nicht soweit reicht und die Bildung eines Imidoäthers glatt vor sich geht. Fasst man

das o-Nitrobenzylcyanid, mit dem zunächst gearbeitet wurde, als aliphatisches Nitril auf, also als o-Nitrophenylacetonitril, so steht die Erfahrung auch hier mit dem oben angeführten Satze von Pinner in Einklang. Werden indessen der negativen Gruppen zu viele, so macht die Imidoätherbildung Schwierigkeiten und geht nicht glatt von statten, wie der Trichlorlactimidoäther zeigte.

Experimenteller Teil.

I. Orthonitrobenzylcyanid. [1])

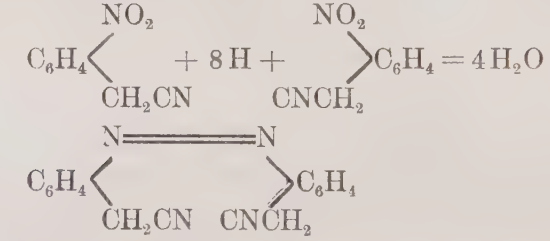
Das o-Nitrobenzylcyanid, mit dem ich zunächst arbeitete, stellte ich nach den Angaben von Bamberger [2]) dar, indem ich 21 gr o-Nitrobenzylchlorid, das ich der Freundlichkeit der Höchster Farbwerke verdankte, in alkoholischer Lösung mit 7 gr Cyankali (98 %), das in wenig Wasser gelöst war, versetzte und etwa 6—7 Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend erhitzte. Dann wurde die Masse in Wasser gegossen, worin nach wenigen Stunden das wenig lösliche Cyanid anschoss. Die Ausbeute war jedesmal schlecht wegen der grossen Menge der Nebenprodukte, was auch schon Bamberger angiebt. Die grösste Ausbeute war ein einziges Mal 4 gr Nitril aus 21 gr Chlorid, ein anderes Mal erhielt ich gar nichts, was, wie sich herausstellte, an den Mengenverhältnissen der Lösungsmittel lag. Uebrigens ist es nicht rätlich, mehr wie 21 gr Chlorid auf einmal zu verarbeiten, da sonst die Ausbeuten wesentlich herabgedrückt werden, wenn die Darstellung grösserer Mengen des Nitrils auf diese Weise auch

[1]) Dies Nitril muss nach den Beschlüssen des Genfer Nomenclatur-Congresses heissen: „Nitro 2 benzenäthannitril 1".

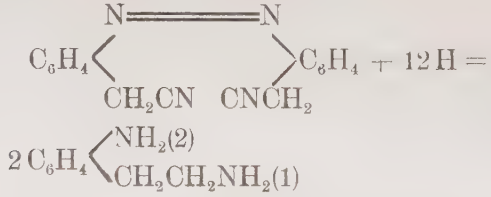
[2]) Ber. 19. 2635.

sehr zeitraubend ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte das Nitril den richtigen Schmelzpunkt 82°.

Zunächst schritt ich zur Wasserstoffanlagerung nach der Ladenburg'schen Methode. Das Nitril wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung Natrium im Ueberschuss eingetragen. Es war zu erwarten, dass sich in erster Linie Azo- oder Azoxyderivate bilden würden:

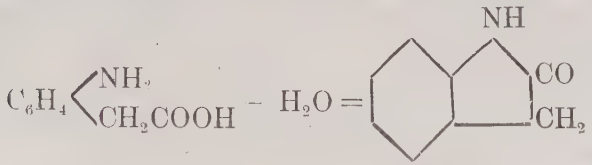


und dann eine Sprengung des Moleküls im Sinne folgender Gleichung erfolgen würde:



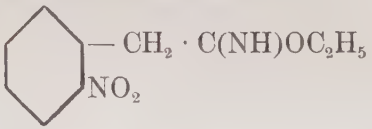
In der That zeigte sich die Bildung von Azokörpern durch eine schöne intensiv violette Färbung an, die sofort beim Eintragen des Natriums eintrat. Indessen war die ganze Masse nach der Operation derart verharzt und verschmiert, dass ein einheitliches Produkt nicht gefasst werden konnte. Nach dem Uebertreiben der alkalischen Lösung mit Wasserdampf wurden geringe Mengen eines alkalischen Körpers wahrgenommen, die an einem Fichtenspahn die Indolreaktion zeigten. Es hatte also vermutlich eine geringe Verseifung des Nitrils durch das bei

der Reduktion der Nitrogruppe auftretende Wasser stattgefunden und sich dabei Oxindol gebildet:

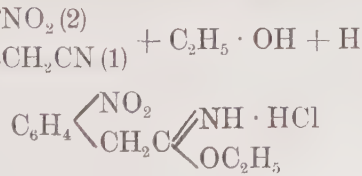


das Lactam der gebildeten o-Amidophenylessigsäure.

Orthonitrophenylacetimidoäthyläther. [1])



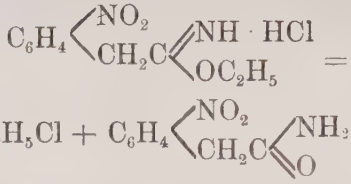
Bei der Darstellung dieses Imidoäthers wurde ganz nach den Pinner'schen Angaben verfahren. Aequimoleculare Mengen, d. h. 3,2 gr Nitril und 1 gr absoluter Alkohol, wurden in möglichst wenig absolutem Aether gelöst und ein Strom trockener Salzsäure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach der Sättigung wurde die Lösung über NaOH und H_2SO_4 stehen gelassen und der Aether bald abgesogen. Schon aus der ätherischen Lösung krystallisierte der Imidoäther in feinen, gelblichen Nadeln aus und schliesslich erstarrte die ganze Masse in konzentrischen Warzen. Die Reaktion war nach folgender Gleichung verlaufen:



Salzsaurer Imidoäther.

[1]) Nach den Genfer Beschlüssen wohl als „Nitro 2 benzen äthanimidosäure 1 äthylester" zu bezeichnen.

Es zeigte sich also hier, dass die Orthostellung der Nitrogruppe auf die Imidoätherbildung keinen Einfluss auszuüben vermag. Die Krystalle wurden mit einem Gemisch von reinem Aceton und absolutem Aether gewaschen und waren dann analysenrein. Sie wurden weich bei 116° unter Aufschäumen und Gasentwicklung:



und der Rückstand, das Amid der o-Nitrophenylessigsäure, schmolz dann undeutlich bei 153–155°.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0,2073 gr gaben 0,3720 gr CO_2 und 0,1062 gr H_2O.

0,2986 gr gaben 29,2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 761 mm.

	Berechnet	Gefunden:
auf =		
	$C_{10}H_{13}N_2O_3Cl = 244{,}5$:	
	C = 49,08 %	C = 48,93 %
	H = 5,31 %	H = 5,69 %
	N = 11,45 %	N = 11,41 %

Orthonitro-α-toluylsäureäthyläther.

(Nitro 2 benzenäthansäure 1 äthylester.)

Wird Orthonitrophenylacetimidoäthyläther mit Wasser übergossen, so löst er sich zunächst klar auf, nach längerer Zeit, schneller beim Kochen, wird die Lösung milchig trübe und nach einigen Tagen hat sich der gebildete α-Toluylsäureäther ganz aus-

geschieden. Man zieht mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ und krystallisiert den erhaltenen Aether aus viel heissem Wasser um, worin er schwer löslich ist. Man erhält so breite, glänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 63—64°, die sich leicht in Alkohol, Aether etc. lösen. Der Körper ist im Sinne folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2C\begin{cases}NH\cdot HCl\\OC_2H_5\end{cases}\end{cases} + H_2O =$$

$$H_6C_4\begin{cases}NO_2\\CH_2COOC_2H_5\end{cases} + NH_4Cl$$

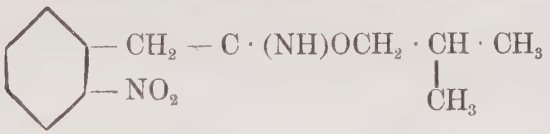
Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,12775 gr gaben 7,6 ccm feuchten N bei 26,5° und 765 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$:	Gefunden:
N = 6,69 %	N = 6,66 %

Orthonitrophenylacetimidoisobutylester.

(Nitro 2 benzenäthanimidosäure 1 methopropylester.)



4 gr o-Nitrobenzylcyanid wurden mit 2 gr Isobutylalkohol übergossen.und so viel absoluter Aether hinzugefügt, bis sich das Nitril klar gelöst hatte. Dann wurde unter guter Kühlung so lange HCl eingeleitet, bis das Gewicht genau um 1 Molekül zugenommen hatte. Im Uebrigen wurde wie oben verfahren. Der Imidoäther krystallisiert in mikroskopisch feinen, weichen, etwas gelblichen Nadeln. Diese zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, werden

bei etwa 120° weich unter Gasentwicklung, und das zurückbleibende Amid schmilzt wieder bei etwa 154°. Der Imidoäther ist unlöslich in absol. Aether, leicht in Alkohol und besitzt einen brennenden, bittern Nachgeschmack. Die Reaktion ist wie oben verlaufen:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2CN\end{cases} + C_4H_9 \cdot OH + HCl =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2C\begin{cases}NH \cdot HCl\\OC_4H_9\end{cases}\end{cases}$$

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2234 gr gaben 20,6 ccm feuchten N bei 29° und 753 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{17}N_2O_3Cl = 272,5$:	
$N = 10,27\ \%$	$N = 9,97\ \%$

Eine vollständige Analyse wurde wegen der Zersetzlichkeit des Imidoäthers an der Luft nicht ausgeführt, sondern ich verliess mich auf die vollständige Analyse des aus ihm durch H_2O resultierenden

Orthonitro-α-toluylsäureisobutylester.

(Nitro 2 benzenäthansäure 1 methopropylester.)

Der Imidoisobutyläther löst sich verhältnismässig schwer in Wasser und zersetzt sich erst bei längerem Kochen damit vollständig. Er zeigt somit das Verhalten, dass die Zersetzlichkeit der Imidoäther durch H_2O mit dem komplizierten Bau des Moleküls abnimmt. Man zieht den Ester mit Aether aus, trocknet und verjagt den Aether. Dann hinterbleibt der o-Nitro-α-toluylsäureisobutylester als klares, gelbes Oel, das leicht löslich in Aether, Alkohol etc. ist,

unlöslich in Wasser, und bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedet.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

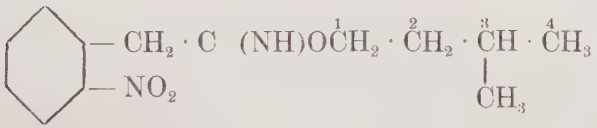
0,2996 gr gaben 0,6622 gr CO_2 und 0,1653 gr H_2O.

0,1928 gr gaben 10,2 ccm feuchten N bei 25,5° und 756 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{15}NO_4 = 237$:	
C = 60,75 %	C = 60,28 %
H = 6,32 %	H = 6,13 %
N = 5,90 %	N = 5,85 %

Orthonitrophenylacetimidoisoamylester.

(Nitro 2 benzenäthanimidosäure 1 metho 3 butylester.)



Dieser Imidoäther wurde genau wie die vorigen dargestellt. Er krystallisiert auch in feinen, weichen Nadeln und warzenförmigen Gruppen. Sie besitzen einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch und bitteren Nachgeschmack. Der Aether schmilzt bei ca. 105° unter Weichwerden und löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aceton, nicht in Aether. Er ist verhältnismässig beständig und zersetzt sich mit Wasser erst beim Kochen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1130 gr gaben 10,2 ccm feuchten N bei 24° und 759 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{19}N_2O_3Cl = 286,5$:	
N = 9,77 %	N = 10,11 %

Orthonitro-α-toluylsäureisoamylester

(Nitro 2 benzenäthansäure 1 metho 3 butylester)

entsteht in analoger Weise aus dem Imidoäther und Wasser nach längerem Kochen. Er ist ein gelbes Oel, das auch wie der Isobutylester nicht krystallisiert. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und zersetzt sich bei der Destillation. Bei der Analyse werden folgende Zahlen erhalten:

0,1534 gr gaben 8,8 ccm feuchten N bei 24° und 767 mm.

0,1328 gr gaben 7 ccm feuchten N bei 25° und 767 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_4$:	Gefunden:
$N = 5{,}55\ \%$	I. $N = 6{,}49\ \%$
	II. $N = 5{,}94\ \%$

Die erste Bestimmung wurde mit einer Substanz gemacht, die, aus in der Sonne zersetztem Imidoäther herrührend, Säureamid enthielt.

Um zu erfahren, ob ein Nitril auch Phenol zu addieren vermöge, wurden Versuche mit Benzonitril gemacht. Es wurden 5,1 gr $C_6H_5 \cdot CN$ und 4,7 gr $C_6H_5 \cdot OH$ in wenig Aether gelöst und so lange HCl eingeleitet, bis das Gewicht um 1,8 gr zugenommen hatte. Ueber KOH und H_2SO_4 stehen gelassen, verlor die Masse über Nacht wieder alle Salzsäure. Die Bildung eines Benzimidophenyläthers konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Zusatz von viel H_2O wurde das Phenol gelöst und das Benzonitril unverändert zurückerhalten.

Orthonitrophenylacetamidin.

(Nitro 2 benzenäthanamidin.)

Alle drei oben beschriebenen Imidoäther liefern beim Behandeln mit absolutem alkoholischen NH_3 das

Amidin, am besten der Imidoäthyläther. Man verfährt folgendermassen: Der vollkommen trockne Imidoäther wird in kleinen Portionen in nicht zu konzentriertes alkoholisches NH_3 eingetragen und gut umgeschüttelt. Sowie die Flüssigkeit nicht mehr allzu stark nach Ammoniak riecht, wird konzentrierteres NH_3 hinzugefügt und dies so lange fortgesetzt, bis aller Imidoäther eingetragen ist. Durch das ausgeschiedene Chlorammonium wird die Masse ziemlich dick und muss nun, während sie etwa zwei Tage an einem ziemlich warmen Orte steht, fleissig umgeschüttelt werden. Nach dieser Zeit ist das NH_4Cl fast ganz verschwunden. Von dem Rückstand filtriert man ab und lässt den Alkohol auf dem Wasserbade langsam verdunsten. Allmählich scheiden sich schön ausgebildete, sehr harte, honiggelbe Krystalle des salzsauren o-Nitrophenylacetamidins ab, die anscheinend dem triklinen System angehören. Die Ausbeute ist geradezu quantitativ. Die Reaktion ist im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}\right\langle\!\!\!\!\!\!\begin{matrix}NH\cdot HCl\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}\right\langle\!\!\!\!\!\!\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\ HCl + C_2H_5\cdot OH$$

Das Salz, das mit 6 Mol. H_2O krystallisiert, giebt über 100° Wasser ab und schmilzt dann scharf bei 213 214° unter Bräunung; das salzsaure Amidin ist leicht löslich in Alkohl und warmem Wasser, unlöslich in Aether, sehr schwer in Aceton. Das freie Amidin, das aus dem salzsauren Salz durch Abscheiden mit konzentriertem KOH gewonnen wurde, bildet sehr kleine gelbliche Blättchen, die nur in grossen Mengen Aether löslich sind und sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Die freie

Base bräunt sich stark bei 135° und schmilzt bei 140°. Das salzsaure Salz, das schon an sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, bildet sehr schön krystallisierende Doppelsalze mit $PtCl_4$, $AuCl_3$ und Pikrinsäure. Das Platinsalz bildet goldgelbe Nadeln, das Goldsalz orangerote, viereckige Tafeln und das Pikrat hellgelbe Blättchen. Die Analyse des Platinsalzes, das nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH_2C\end{matrix}\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}HCl\right)_2PtCl_4 = 767{,}5$$

gab folgendes Resultat:

0,18885 gr gaben 0,04815 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 25,35 %	Pt = 25,49 %

Die Analyse des salzsauren Salzes gab folgende Zahlen:

0,2020 gr gaben 0,2170 gr CO_2 und 0,1157 gr H_2O, d. h. 29,25 % C und 6,36 % H.

Diese Werthe stimmen aber durchaus nicht auf die Formel $C_8H_{10}N_3O_2Cl$, die 44,55 % C und 4,64 % H fordert, wohl aber ganz gut zur Formel

$$C_8H_{10}N_3O_2Cl + 6\,H_2O,$$

die 29,67 % C und 6,80 % H verlangt. Auch Pinner hatte schon bemerkt, dass die Amidine mit Krystallwasser krystallisieren. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel: $C_8H_{10}N_3O_2Cl + 6\,H_2O$. Hier wurden erhalten aus

0,1768 gr 19,4 ccm feuchter N bei 20° und 764 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_8H_{10}N_3O_2Cl$:	
N = 19,49 %	
für $C_8H_{10}N_3O_2Cl + 6\,H_2O = 323{,}5$:	
N = 12,98 %	N = 12,62 %

Ein

Thionylamidin,

dessen Darstellung ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Michaelis unternahm, konnte ich nicht erhalten. Ich ging dabei zuerst vom Benzamidin aus, das ich nach den Angaben von Pinner darstellte und in schönen, grossen Krystallen erhielt. Die freie Base wurde völlig wasserfrei gemacht und mit $^1/_3$ Mol. Thionylchlorid in trockner benzolischer oder absolut ätherischer Lösung versetzt. In beiden Fällen schied sich alsbald unter einiger Erwärmung eine Masse aus, die wie koaguliertes Eiweiss aussah. Im Benzol oder Aether waren Spuren einer Thionylverbindung, die analog den Thionylaminen die Zusammensetzung:

$$C_6H_5C\begin{cases} NH \\ N:SO \end{cases}$$

haben musste, nicht zu finden. Der Rückstand, der zum grösseren Teil aus salzsaurem Benzamidin bestand, lieferte beim Behandeln mit Wasser eine sehr geringe Menge einer weissen krystallinischen Substanz, die den Schmelzpunkt 146° zeigte und deren Stickstoffbestimmung folgendes Resultat gab:

0,0560 gr gaben 3,1 ccm feuchten N bei 26° und 768 mm.

Gefunden: 6,209 %.

Die Substanz ist wahrscheinlich Dibenzamid, das nach Barth[1]) den Schmelzpunkt 144° und nach E. Fischer[2]) den Schmelzpunkt 148° zeigt und 6,22 % N verlangt. In dem vom Dibenzamid abfiltrierten Rückstand war salzsaures Benzamidin, das als Platinsalz vom Schmelzpunkt ca. 209° charakterisiert wurde, und H_2SO_3 in Form von $(NH_4)_2SO_3$ vorhanden. Ich nahm an.

[1]) Ber. 9. 975

[2]) Ber. 13. 708.

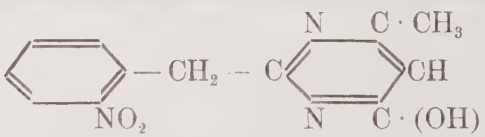
dass sich als Zwischenprodukt Dibenzimidin bilde, aus dem theoretisch sich ja leicht Dibenzamid bilden konnte:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C=NH \\ \quad\quad\rangle NH + 2\,H_2O = \\ C_6H_5 \cdot C=NH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ \quad\quad\rangle NH + 2\,NH_3 \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix}$$

Indessen konnte Dibenzimidin nicht aufgefunden werden, noch zeigte das zu diesem Zwecke nach Pinner[1]) dargestellte Dibenzimidin ein solches Verhalten, auch nicht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. In welcher Weise also die Reaktion verläuft, konnte nicht eruiert werden, da ein Zwischenprodukt nicht zu fassen war. Vielleicht verläuft sie ähnlich, wie sie bei der Einwirkung von $C_6H_5 \cdot COCl$ auf Benzamidin, wo neben andern Produkten sich auch Dibenzamid bildet. Infolge dieser wenig ermutigenden Resultate wurde das Studium der Einwirkung von $SOCl_2$ auf Orthonitrophenylacetamidin nicht erst unternommen.

Orthonitrobenzylmethyloxypyrimidin.

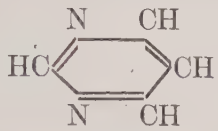
(Nitro 2 benzenmethan 1 φ methyl 1 oxy 3 miazin?)



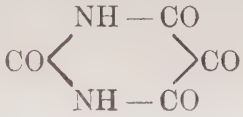
Unter der Reaktion der Amidine nimmt die Einwirkung von Acetessigester eine hervorragende Stelle ein. Eine neue Klasse von Körpern ist durch diese Reaktion aufgefunden worden, die Pinner Pyrimidine und E. v. Meyer, der auf anderm Wege Körper derselben Grundsubstanz darstellte, nach Wid-

[1]) Ber. 11. 4.

man's Vorschlag [1]) Miazine genannt hat. Für diese Grundsubstanz hat man folgendes Formelbild:



also das eines Benzolkernes, in dem zwei Methingruppen durch Stickstoff ersetzt sind. Von dem völlig hydrierten Pyrimidin würde sich dann auch das Alloxan = Tetraketohydropyrimidin:



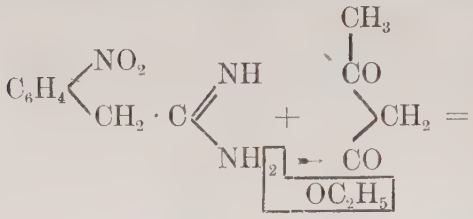
ja schliesslich auch das Murexid und die Harnsäure ableiten lassen, der vielen damit verwandten Körper nicht zu erwähnen.

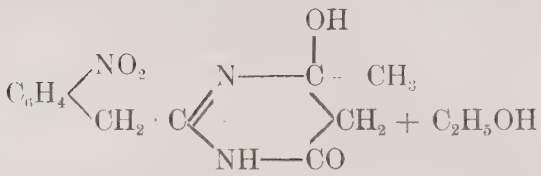
Pinner [2]), der zuerst das Phenylmethyloxypyrimidin darstellte, giebt Folgendes an: „Setzt man zu salzsaurem Benzamidin die berechnete Menge Acetessigester und darauf in kleinen Anteilen die zum Zersetzen des salzsauren Salzes nötige Menge zehnprozentige NaOH, so erhält man eine fast klare Lösung, aus welcher innnerhalb weniger Stunden glänzende Prismen auskrystallisieren."

Das aus dem Acetamidin entstehnde Pyrimidin wurde von ihm auf ähnlichem Wege erhalten. Nach diesen Angaben versetzte ich die berechnete Menge salzsaures o-nitrophenylacetamidin und Acetessigester mit der nötigen Menge 10proz. NaOH und erhielt gleichfalls eine klare Lösung, woraus schon nach kurzer Zeit dicke honiggelbe Krystalle aus-

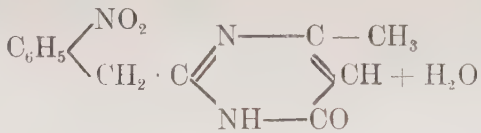
[1]) Ber. 21. Ref. 888. Journ. f. Chem. 38. 185—201.
[2]) Ber. 17. 2519; 18. 759. 2845; 20. 2361; 22. 1633. 2609.

krystallisierten, die in Wasser fast unlöslich waren. Die Reaktion war im folgenden Sinne verlaufen:

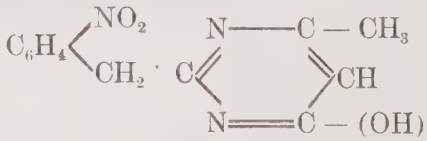




Dann tritt Wasser aus:



und es vollzieht sich eine Umlagerung:



Die Substanz wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen, derben, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 222–223° (undeutlich) erhalten. Das Pyrimidin ist wie alle Pyrimidine leicht löslich in HCl und NaOH, ferner ziemlich leicht beim Erwärmen in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in HCl giebt beim Versetzen mit $PtCl_4$ nach einigem Stehen ein orangerotes, anscheinend okta-

edrisch krystallisierendes Platindoppelsalz, dessen Platinbestimmung folgendes Resultat gab:

0,1286 gr gaben 0,0276 gr Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $(C_{12}H_{11}N_3O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 = 899,5$:	
Pt = 21,62 %	Pt = 21,46 %

Die Substanz, die äusserst schwer verbrennlich ist und bei nicht sehr starkem Glühen leicht Kohle hinterlässt, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

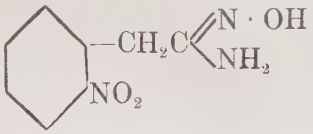
0,1188 gr gaben 0,2549 gr CO_2 und 0,0498 gr H_2O.

0,1456 gr gaben 22 ccm feuchten N bei 24,5° und 764 mm.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{11}N_3O_3$:	
C = 58,77 %	C = 58,52 %
H = 4,49 %	H = 4,66 %
N = 17,14 %	N = 17,035 %

Orthonitrophenylacetamidoxim.

(Nitro2benzenäthanamidoxim1.)



Amidoxime sind auf verschiedenem Wege dargestellt worden. Zuerst fand Tiemann [1]), dass sie sich durch Anlagerung von Hydroxylamin an Nitrile bilden, und kurze Zeit darauf Pinner [2]), dass sie durch Einwirkung von NH_2OH auf die Amidine entstehen. Ich wählte die erste Methode, um die Additionsfähigkeit meines Nitrils auch gegenüber

[1]) Ber. 17. 128.
[2]) Ber. 17. 185.

NH_2OH zu erweisen. Nach dieser geht die Reaktion im folgenden Sinne vor sich:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2CN\end{matrix} + NH_2OH = C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2C\end{matrix}\begin{matrix}N\cdot OH\\NH_2\end{matrix}$$

6,4 gr Nitril wurden mit 3 gr salzsaurem Hydroxylamin, das genau mit Na_2CO_3 neutralisiert war, unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Nitril zu lösen, längere Zeit, etwa drei Stunden, in verschlossener Flasche im Wasserbade erhitzt. Danach wurde heiss filtriert und die Flüssigkeit sich selbst überlassen. Es schied sich bald ein dicker Brei von feinen, gelblichen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 141° zeigten und das erwartete Amidoxim waren. Man krystallisiert am besten aus heissem Toluol um, das das Amidoxim in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löst und auch etwaige Verunreinigungen gelöst zurückhält. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Benzol. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0,1313 gr gaben 0,2353 gr CO_2 und 0,0574 gr H_2O

0,1215 gr gaben 21,7 ccm feuchten N bei 23° und 757,5-mm.

Berechnet für $C_8H_9N_3O_2$:	Gefunden:
C = 49,23 %	C = 48,87 %
H = 4,61 %	H = 4,86 %
N = 20,51 %	N = 20,06 %

II. Metanitromandelsäurenitril.

(Nitro 3 äthanolnitril 1.)

Ueber dieses Nitril ist noch wenig bekannt. Es wurde 1885 intermediär zur Bereitung von Meta-

nitromandelsäure von C. Beyer[1]) dargestellt, aber anscheinend nicht näher untersucht. Er erhielt es durch Einwirkung von nascierender Blausäure auf m-Nitrobenzaldehyd. Da damit aber immer Verluste verbunden sind, so suchte ich das Nitril nach einem etwas anderen Verfahren darzustellen. Beim Zusammenbringen von wasserfreier Blausäure und m-Nitrobenzaldehyd tritt keine Anlagerung ein, selbst nicht beim Erwärmen unter Druck bis 50°. Dagegen wird die freie Blausäure sehr leicht angelagert, wenn man die Lösung des Aldehydes in absolutem Alkohol mehrere Tage mit wasserfreier Blausäure bei Zimmertemperatur in verschlossener Flasche stehen lässt. Wenn eine herausgenommene Probe nach dem Verdunsten des Alkohols und der HCN nicht mehr krystallinisch wird, ist die Anlagerung beendet. Man kann auf diese bequeme, völlig gefahrlose Weise das Nitril leicht in grösseren Quantitäten erhalten, da man bei nascierender Blausäure immer nur mit kleinen Mengen arbeiten kann. Es bildet, auf diese Weise dargestellt, ein klares, schwerflüssiges, hellgrün gefärbtes Oel, das sich nicht unzersetzt destillieren lässt, da es dabei in seine Komponenten zerfällt. Ist das Nitril nicht ganz rein, so bräunt es sich beim Aufbewahren bald und scheint sich zu polymerisieren. In vollkommen reinem Zustande aber in Glasröhren eingeschmolzen, hielt es sich Monate lang unverändert. Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, nicht in Wasser. Die Analyse ergab folgende gut stimmende Werte:

0,2371 gr gaben 0,5893 gr CO_2 und 0,0730 gr H_2O.

0,1236 gr gaben 17,2 ccm feuchten N bei 25° und 768 mm.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 31. 382 97.

Berechnet	Gefunden:
für $C_8H_6N_2O_3 = 178$:	
C = 53,93 %	C = 53,845 %
H = 3,37 %	H = 3,42 %
N = 15,73 %	N = 15,69 %

Es lag also das reine Metanitromandelsäurenitril vor. Analoge Versuche, die mit p-Nitrobenzaldehyd vorgenommen wurden, zeigten, dass dieser Blausäure unter gleichen Bedingungen nicht anlagert.

Metanitrophenyloxyacetimidoäthyläther.

(Nitro 3 benzenäthanol 1 imidosäureäthylester.)

Dieser Aether ist bereits als Durchgangsprodukt für m-Nitromandelsäurebereitung von C. Beyer[1]) dargestellt worden. Ich habe ihn auch dargestellt zur Bereitung des Amidins; es zeigte sich aber bald, dass er dazu völlig ungeeignet war, da völlige Verharzung eintrat. Der Schmelzpunkt lag bei 128° (Beyer 129°) und der des daraus dargestellten m-Nitromandelsäureäthylesters bei 59–60° (Beyer 63°).

Metanitrophenyloxyacetimidomethylester.

(Nitro 3 benzenäthanol 1 imidosäuremethylester.)

Dieser noch unbekannte Imidoäther wurde auf die bekannte Art dargestellt. Genau äquivalente Mengen Nitril und Methylalkohol wurden mit dem doppelten Volumen absoluten Aethers gemischt und Salzsäure so lange eingeleitet, bis 1 Mol. aufgenommen war. Das Salz des Imidoäthers fällt aus und ist sogleich rein. Es schmilzt bei 118° unter CH_3Cl-Entwicklung und ist unlöslich in absolutem Aether,

[1]) Journ. f. pr. Chem. 31. 392.

Chloroform, Ligroin, leicht in Wasser. Die Bildung ging in folgendem Sinne vor sich:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2(3)\\CH\cdot OH\cdot CN(1)\end{cases} + CH_3OH + HCl =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2(3)\\CH\cdot OH\cdot C\begin{cases}NH\cdot HCl\\OCH_3\end{cases}\end{cases}$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1572 gr gaben 15,6 ccm feuchten N bei 26° und 769 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9H_{11}N_2O_4Cl = 246{,}5$:	
$N = 11{,}36\ \%$	$N = 11{,}15\ \%$

Metanitromandelsäuremethylester.

(Nitro 3 benzenäthanol 1 säuremethylester.)

Löst man den Imidoäther in Wasser und lässt ihn längere Zeit, etwa eine Woche stehen, so scheiden sich sehr feine, weisse, seidenglänzende Nadeln ab, die wie verfilzter Asbest aussehen. Schneller wird die Abscheidung erreicht, wenn man konzentrierte NaCl-Lösung zusetzt. Setzt man aber der Lösung des Imidoäthers in H_2O nach einer Stunde schon etwas krystallisierten Ester zu, so erstarrt in kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit zu einem dichten weissen Brei, der aus obigen feinen Nadeln bestand:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2(3)\\CH\cdot OH\cdot C\begin{cases}NH\cdot HCl\\OCH_3\end{cases}\end{cases} + H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2(3)\\CH\cdot OH\cdot COOCH_3\end{cases} + NH_4Cl$$

Der Ester schmilzt bei 51 – 52° und bleibt dann oft sehr lange in überschmolzenem Zustande. Er siedet zwischen 180 und 190° unter Zersetzung.

0,1741 gr gaben 9,8 ccm feuchten N bei 19° und 759,5 mm.

0,13985 gr gaben 0,2640 gr CO_2 und 0,0585 gr H_2O.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9H_9NO_5 = 211$:	
C = 51,18 %	C = 51,486 %
H = 4,26 %	H = 4,65 %
N = 6,64 %	N = 6,46 %

Metanitrophenyloxyacetamidin.

(Nitro 3 benzenäthanol 1 amidin.)

Lässt man absoluten alkoholischen NH_3 auf den salzsauren Imidoäther einwirken, so scheidet sich bald Chlorammonium ab, das sich nach einiger Zeit bis auf einen Rückstand wieder auflöst, wobei die Flüssigkeit merkwürdiger Weise eine tief rote Farbe annimmt. Ausserdem fällt ein feurig rotes Pulver aus, das keine sichtbare krystallinische Struktur zeigt. Davon wurde abfiltriert und das alkoholische Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei verharzt aber jedesmal die Substanz und nur etwas NH_4Cl scheidet sich aus. Da dies möglicher Weise noch das Amidin enthalten konnte, wurde es mit kaltem Wasser aufgenommen, abfiltriert und mit $PtCl_4$ versetzt. Die Analyse zeigte, dass fast reines NH_4Cl vorlag.

0,2274 gr gaben 0,0960 gr Pt.

Berechnet	Gefunden:
auf $(NH_4)_2PtCl_6$:	
Pt = 43,85 %	Pt = 42,22 %

Ebenso die Stickstoffbestimmung:

0,1401 gr gaben 30 ccm N bei 20° und 763,5 mm.

Berechnet auf NH_4Cl:	Gefunden:
N = 26,17 %	N = 24,61 %

während das Amidin 18,09 % N fordert. Das Amidinplatindoppelsalz verlangt 24,33 % Pt. Diese bedeutenden Differenzen lassen sich nur dadurch erklären, dass der Imidoäther fast ganz zur Erzeugung des roten Körpers verbraucht wurde. Es wurde noch einmal eine grössere Menge Imidoäther der Behandlung mit alkoholischem NH_3 unterworfen und die Lösung nach der Filtration von dem roten Körper vorsichtig eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Pikrinsäure versetzt. Ich erhielt so einen geringen Niederschlag eines Pikrates, das in Wasser sehr leicht löslich war und möglicher Weise das Pikrat des Amidins darstellt. Indessen reichte die Menge nicht einmal zu einer Stickstoffbestimmung aus.

Der rote amorphe Körper war unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, selbst nicht in Alkohol, woraus er ausgefallen war. Jedoch löste er sich in HCl, woraus er durch Wasser oder NaOH wieder amorph niedergeschlagen wurde. Er schmolz noch nicht bei 240 °, sondern sinterte nur etwas zusammen und wurde braun. Die Analyse lieferte Zahlen, aus denen sich auf einen Körper von bekannter Zusammensetzung nicht schliessen lässt. Auch variierten die Zahlen bei den einzelnen Verbrennungen nicht unbeträchtlich, was sich aus der schweren Verbrennbarkeit erklärt.

Gefunden:
C = 49,98 %
H = 6,75 %
N = 17,02 %

Metanitrophenyloxyacetamidoxim.

(Nitro 3 benzenäthanol 1 amidoxim.)

3,5 gr Nitril wurden mit 2 gr Hydroxylamin, das genau mit Na_2CO_3 neutralisiert war, unter Zusatz von

etwas Alkohol circa vier Stunden in verschlossener Flasche auf etwa 90—100° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierten feine Nadeln aus, die einen Stich ins Grünliche zeigten. Das Amidoxim war leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Aether und Eisessig. Die Ausbeute betrug etwa 50 %. Der Körper wurde mehrmals in HCl gelöst und durch genaue Neutralisation wieder ausgefällt. So wurde er schliesslich rein erhalten. Schmelzpunkt 114—115°.

Die Analysen zeigten folgende Werte:

0,1199 gr gaben 28,8 ccm feuchten N bei 22° und 757,5 mm.

0,1524 gr gaben 26,4 ccm feuchten N bei 23° und 771,5 mm.

0,0615 gr gaben 0,1048 gr CO_2 und 0,0245 gr H_2O.

	Berechnet	Gefunden:
für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH\cdot OH\cdot C\begin{cases}N\cdot OH\\NH_2\end{cases}\end{cases}$		
	C = 45,50 %	C = 45,73 %
	H = 4,26 %	H = 4,43 %
	N = 19,90 %	I. N = 19,58 %
		II. N = 19,85 %

III. Trichlormilchsäurenitril.

(Trichlorpropanolnitril.)

Dies Nitril wurde leicht nach der Vorschrift erhalten, die Pinner[1]) gegeben hat. Man lässt einen Teil Chloral mit einem Teil Blausäure von 10 bis 12 % einen Tag lang stehen, digeriert dann einige Zeit am Rückflusskühler und verdunstet die über-

[1]) Ann. 179. 77.

schüssige Blausäure. Man erhält dann das Nitril in schönen weissen Krystallen, die bei 61° schmelzen.

Trichlorlactimidoäther.

(Trichlorpropanolimidosäureäthylester.)

Die Darstellung des Imidoäthers ist ziemlich schwierig; ganz rein kann man ihn nicht erhalten. Am besten gelingt es folgendermassen, ihn darzustellen: Man übergiesst 5,8 gr Nitril mit 1,6 gr absolutem Alkohol, erwärmt gelinde, bis alles Nitril sich gelöst hat und kühlt jetzt gut ab, wobei das Nitril nicht wieder auskrystallisieren darf, sonst setzt man wenig absoluten Aether hinzu. Dann leitet man unter guter Kühlung so lange HCl ein, bis das Gewicht um 1,3 gr zugenommen hat. Darauf lässt man über Nacht über H_2SO_4 und KOH stehen, wobei eine Verbindung auskrystallisiert, die bei 104° unter Gasentwicklung schmilzt:

$$CCl_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CN + HO \cdot C_2H_5 + HCl =$$

$$CCl_3 \cdot CH \cdot OH \cdot C\begin{matrix} NH \cdot HCl \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Ein Teil des Nitrils ist aber nicht mit in Reaktion getreten, da die Substanz mit verdünnter Natronlauge zum Teil noch in $CHCl_3$, HCOOH und HCN zerfällt, wodurch das Nitril charakterisiert ist:

$$CCl_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CN + NaOH =$$

$$CHCl_3 + H \cdot COONa + HCN$$

Der Imidoäther liefert mit Pikrinsäure eine ölige Fällung, die mit Aether ausgezogen und verdampft, lange gelbe Spiesse liefert, die bei 210° noch nicht schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung lieferte Zahlen, deren Ungenauigkeit aus der Beimengung von Nitril zu erklären ist.

0,2052 gr gaben 12,5 ccm feuchten N bei 22,5° und 770 mm.

0,1289 gr gaben 7,2 ccm feuchten N bei 22° und 771 mm.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_5H_9NO_2Cl_4$:	
$N = 5{,}48\ \%$	I. $N = 6{,}95\ \%$
	II. $N = 6{,}42\ \%$

Dass ich den Imidoäther unter den Händen gehabt, beweist, dass ich mit Wasser den

Trichlormilchsäureäthylester

(Trichlorpropanolsäureäthylester)

erhielt. Derselbe fiel nach gelindem Erwärmen des Imidoäthers mit Wasser als aromatisch riechendes Oel aus, das nach fünf Tagen beim Umgiessen plötzlich krystallinisch erstarrte und den Schmelzpunkt 66° zeigte, den Pinner für den Aether angiebt.[1]) Die Reaktion ist also folgendermassen verlaufen:

$$CCl_3CH \cdot OH \cdot C\begin{matrix}NH \cdot HCl \\ OC_2H_5\end{matrix} + H_2O =$$

$$CCl_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Trichlorlactamidoxim.

(Trichlorpropanolamidoxim.)

Das Trichlormilchsäurenitril liefert durch Addition von NH_2OH leicht ein Amidoxim:

$$CCl_3 \cdot CH \cdot OHCN + NH_2OH =$$

$$CCl_3 \cdot CH \cdot OH \cdot C\begin{matrix}N \cdot OH \\ NH_2\end{matrix}$$

Die berechneten Mengen beider Substanzen werden zusammengebracht und etwa $1^1/_2$ Stunden auf

[1]) Ann. 179. 83.

dem Wasserbade erhitzt. Man erhält so schneeweisse Blättchen, die scharf bei 146° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser, in Aceton und Eisessig, in heissem Alkohol, wenig löslich in absolutem Aether und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Toluol und kaum in Benzol. Die Analyse ergab folgende Resultate:

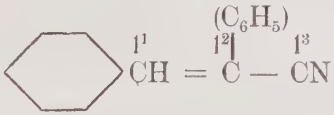
0,3331 gr gaben 39,8 ccm feuchten N bei 22° und 754,5 mm.

0,1278 gr gaben 0,0829 gr CO_2 und 0,0322 gr H_2O.

Berechnet für $C_3H_5N_2O_2Cl_3$:	Gefunden:
C = 17,35 %	C = 17,69 %
H = 2,41 %	H = 2,79 %
N = 13,49 %	N = 13,44 %

IV. Alpha-Phenylzimmtsäurenitril.

(Benzenpropenyl 1^1 phenyl 1^2 nitril 1^3.)



Dies Nitril wurde dargestellt nach der Methode von Victor Meyer und Howard V. Frost.[1])

10 gr Benzylcyanid und 9,5 gr Benzaldehyd wurden mit einer ziemlich konzentrierten Natriumalkoholatlösung übergossen, worauf das Gemisch bald zu einem Krystallbrei erstarrte, der durch Waschen mit Wasser und verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Krystalle zeigten den richtigen Schmelzpunkt 86°.

---

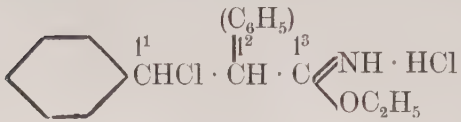
[1]) Ann. 250. 156.

Zunächst schritt ich zur Darstellung des

α-Phenyl-β-chlorhydrozimmtsäureimidoäthyläthers.

(Benzenpropyl 1 chlor 1^1 phenyl 1^2 imido-

säure 1^3 äthylester.)



Pinner hat gezeigt [1]), dass ungesättigte Nitrile bei der Imidoätherbildung Salzsäure addieren; so hat er z. B. aus Allylcyanid den β-Chlorbutyrimidoäther erhalten:

$$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH + HCl =$$
$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}NH \cdot HCl \\ OC_2H_5\end{matrix}$$

In analoger Weise gedachte ich aus obigem Nitril einen substituierten β-Chlorhydrozimmtsäureimidoäther zu gewinnen:

$$C_6H_5 \cdot CH = C(C_6H_5)CN + C_2H_5 \cdot OH + HCl =$$
$$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5)C\begin{matrix}NH \cdot HCl \\ OC_2H_5\end{matrix}$$

Trotz der in der verschiedensten Weise abgeänderten Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, an dieses Nitril Alkohol zu addieren. Vielmehr wurde im Exsiccator alle HCl durch das KOH wieder absorbiert und es hinterblieb jedesmal wieder das Nitril vom Schmelzpunkt 86°. Auch Salzsäure allein war hierbei nicht addiert worden.

[1]) Ber. 17. 2007.

Ich versuchte daher, das

α-Phenylzimmtsäureamidoxim

(Benzenpropenyl1[1]phenyl1[2]amidoxim1[3])

darzustellen. Indessen hier zeigte sich dasselbe Ergebnis. Aequivalente Mengen Nitril und freies Hydroxylamin wurden in verschlossener Flasche 4—5 Stunden auf 80°, auf 100°, im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierte nur das Nitril (Schmelzpunkt 86°) aus. Es war noch die Möglichkeit vorhanden, dass das gebildete Amidoxim im Wasser leicht löslich sei und so der Beobachtung sich entzogen habe. Es wurden deshalb die Versuche wiederholt, und das Nitril in der Verschlussflasche $2^1/_2$ Tage lang bei 100° und im Einschlussrohr 8 Stunden bei 120° mit Hydroxylamin digeriert. Aus der wässrig alkoholischen Lösung wurde der Alkohol verdunstet, dann mit HCl angesäuert und das unangegriffene Nitril mit Aether extrahiert. Dann wurde vorsichtig mit kohlensaurem Natron neutralisiert, aber wieder nichts Krystallinisches erhalten. Das in Aether gelöste Nitril zeigte nach dem Verdampfen des ersteren noch denselben Schmelzpunkt 86°. Ausserdem war ein Teil des Nitrils wieder in Benzaldehyd und Benzylcyanid zurückverwandelt:

$$C_6H_5CH \cdot C(C_6H_5)CN + H_2O =$$
$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH_2CN.$$

Bei einem neuen Versuch wurde jede Spur von Wasser ferngehalten. Fein gepulvertes $NH_2OH \cdot HCl$ wurde mit absolutem Alkohol übergossen, mit der berechneten Menge C_2H_5ONa neutralisiert und dies mit der äquimolekularen Menge Nitril 8 Stunden auf 80°, eine andere Portion 10 Stunden auf 110° erhitzt. Die erste Portion war unverändert, die zweite braun

gefärbt. Indessen war auch hier auf die oben geschilderten Methoden kein Amidoxim zu isolieren. Dies ist um so merkwürdiger, als Wolff[1]) ohne Schwierigkeit aus dem Zimmtsäurenitril das Amidoxim darstellen konnte. So bleibt als Erklärung nur übrig, dass die negative Phenylgruppe eine solche Bildung nicht gestattete, was noch leichter begreiflich ist, wenn man sich die räumliche Lagerung der Kohlenstoffatome und Gruppen in dem Nitril vergegenwärtigt: dann hat einfach die Nähe der negativen Gruppe und deren abstossende Eigenschaft die lokale Annäherung, d. h. die Addition, verhindert.

[1]) Ber. 19. 1507.

Zum Schluss möchte ich nicht unterlassen, Herrn Professor Dr. Michaelis für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank zu sagen.